

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030452

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

C23C 18/40  
H05K 3/18

(21)Application number : 2000-213371

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 10.07.2000

(72)Inventor : MAKISHIMA SATOSHI  
SUYAMA TAKAYUKI  
UEDA YOSHIIISA  
KAWAGUCHI MASAMI  
MURAKAWA SATOSHI

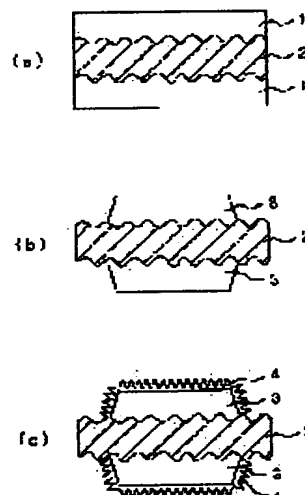
## (54) METHOD FOR PRODUCING PRINTED CIRCUIT BOARD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce electronic parts high in reliability such as a multilayer printed circuit board in which the adhesive properties between copper conductor patterns and an insulating resin is improved, and the generation of holing suppressed.

**SOLUTION:** In this electroless copper plating method, the object to be plated is dipped into an electroless copper plating solution containing copper ions, a complexing agent for copper ions, a reducing agent and at least one compound selected from the groups consisting of Ge compounds and Si compounds, by which copper plating layers 4 having projections are formed on copper conductor patterns 3.

図 1



1...絶縁 2...エポキシ樹脂層 3...銅導体パターン 4...突起を有する銅めっき層

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the non-electrolytic copper plating liquid characterized by containing at least one sort of compounds chosen from the group which this non-electrolytic copper plating liquid becomes from the compound of germanium, and the compound of Si in the non-electrolytic copper plating liquid containing the complexing agent and reducing agent of a copper ion and a copper ion.

[Claim 2] The non-electrolytic copper plating approach characterized by depositing the copper coat which has a projection by immersing a plated object in the non-electrolytic copper plating liquid containing the complexing agent of a copper ion and a copper ion, and at least one sort of compounds chosen from the group which becomes a reducing-agent list from the compound of germanium, and the compound of Si.

[Claim 3] How to deposit the copper coat which has a projection by immersing a plated object in the non-electrolytic copper plating liquid containing the complexing agent of a copper ion and a copper ion, and at least one sort of compounds chosen from the group which becomes a reducing-agent list from the compound of germanium, and the compound of Si, and carry out laminating adhesion through the post heating hardenability insulation resin sinking-in base material.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the adhesion approach of the components using the non-electrolytic copper plating approach of having been suitable for manufacturing various electronic parts, such as a multilayer printed wiring board, a build up substrate, and an IC package, the non-electrolytic copper plating liquid used for this, and this approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] the so-called melanism which the conventional multilayer printed wiring board carries out software etching processing of the front face of the copper conductor pattern of an insulating substrate using a cupric chloride or an ammonium persulfate water solution, and forms a copper oxide coat after that — after processing, to this insulating substrate, through a thermosetting insulation resin sinking-in base material (prepreg), laminating adhesion is carried out and copper foil etc. is manufactured. melanism — processing processes the copper front face pasted up with the alkaline water solution containing potassium persulfate or sodium chlorite, and forms copper oxide coats, such as a cuprous oxide and a cupric oxide. It is considered for the chemical bonding strength of the copper to insulating resin to increase by coordinate bond or hydrogen bond that formation of such a copper oxide coat is effective in improvement in adhesive strength.

[0003] if copper oxide contacts aqueous acids, in order [ however, ] to dissolve easily generally — melanism — contact in an acid needed to be avoided after processing before the adhesion process. Moreover, when after adhesion performed acid treatment, the copper oxide coat of the adhesion interface exposed to the through hole wall which penetrates an adhesion side dissolved, the acid sank into the adhesion interface, and it was pointed out that the phenomenon (haloing) which is not desirable happens on adhesion that a copper oxide coat is lost. This phenomenon was a big problem at the multilayering process of a multilayer printed wiring board of having a through hole down process and the various acid-treatment processes which are head end processes of through-hole plating.

[0004] then, melanism — replacing with formation of the copper oxide coat by processing, forming with plating the metal copper coat which surpasses acid resistance, and controlling haloing was proposed. Moreover, since the independent pattern which is not electrically connected with the exterior exists in the copper conductor pattern of an insulating substrate, it is suitable to use non-electrolytic copper plating as a galvanizing method.

[0005] As non-electrolytic copper plating liquid for forming such a metal copper coat, the non-electrolytic copper plating liquid indicated by JP,51-105932,A is known, for example. This non-electrolytic copper plating liquid adds additives, such as 2 and 2'-dipyridyl and 2-(2-pyridyl) benzimidazole, to pH regulators, such as complexing agents, such as copper salt and the Rosell salt, and hydroxylation alkali.

[0006] Moreover, the approach using reduction reaction initiation metal catalysts, such as nickel, cobalt, and palladium, is further shown in JP,4-116176,A, using a hypophosphorous acid compound as a reducing agent of non-electrolytic copper plating liquid.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Consideration with the conventional technique of a publication sufficient about the adhesive strength of the copper conductor pattern of an insulating substrate and insulating resin was not carried out to above-mentioned JP,51-105932,A. Moreover, the conventional technique given in above-mentioned JP,4-116176,A needed the expensive hypophosphorous acid compound for the large quantity, and sufficient consideration was not carried out about processing cost. If the price of the sodium hypophosphite which is a reducing agent, and formalin is compared, the former will be about 200 to 300 times the latter.

[0008] The 1st purpose of this invention is to offer the non-electrolytic copper plating liquid which heightened the adhesive strength of a copper conductor pattern and insulating resin and which can manufacture reliable electronic parts. The 2nd purpose of this invention is to offer the non-electrolytic copper plating approach of having used such non-electrolytic copper plating liquid. The 3rd purpose of this invention is to offer the adhesion approach using the components manufactured by such non-electrolytic copper plating approach.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the 1st purpose of the above, it is made for the non-electrolytic copper plating liquid of this invention to contain at least one sort of compounds chosen from the group which consists of a compound of germanium, and a compound of Si further including the complexing agent and reducing agent of a copper ion and a copper ion.

drawing 1 (c) was carried out with the copper clad laminate by which copper foil 1 was formed in glass fabric base material polyimide resin 2, subsequently according to the conventional method, the through hole 6 was formed, the interlayer connection of the through hole was carried out with plating copper 7, and the multilayer printed wiring board was formed.

[0022] It was 0.8 kgf/cm, when the sample was produced so that the width of face of copper foil might be set to 1cm, the speed of testing when tearing off copper foil perpendicularly from resin was considered as a part for 5cm/and the Peel reinforcement between copper foil and an insulating resin layer was measured, in order to investigate the mechanical strength of this multilayer printed wiring board. On the other hand, in order to investigate acid resistance, the through hole 6 was opened after multilayering adhesion of a process 3, and it was immersed in the hydrochloric acid of concentration 17.5%. consequently — even if immersed for 3 hours or more — the hydrochloric acid to the adhesion interface from a through hole wall — sinking in — it did not see.

[0023] In addition, even if it changed GeO<sub>2</sub> amount in copper-plating liquid in the range of 30 – 150 mg/l, the almost equivalent Peel reinforcement and the same hydrochloric-acid-proof nature were obtained. Moreover, even if it exceeded 10 or more mg/l, and less than 30mg [l. ] /and 150 mg/l and changed GeO<sub>2</sub> amount in 200 or less mg/l, the same hydrochloric-acid-proof nature was obtained. Although the Peel reinforcement fell a little, the value exceeding the Peel reinforcement of the following example 1 of a comparison was acquired.

[0024] Moreover, the multilayer printed wiring board manufactured by this example was floated on melting solder (260 degrees C or 288 degrees C), and the resistance to soldering heat test was performed. Microscope observation of the cross section of the copper conductor pattern part of a sample was carried out, and the existence of exfoliation with a copper conductor pattern and insulating resin and the crack of insulating resin was observed. The result is shown in Table 1. Even if it floated on 288-degree C solder for 60 seconds and investigated solder thermal resistance, the crack of copper, and exfoliation between insulating resin layers and insulating resin was not seen.

[0025]

[Table 1]

表 1

試験条件		実施例 1		比較例 2	
半田温度	フロー時間	剥離	クラック	剥離	クラック
260℃	10秒	なし	なし	なし	なし
	30秒	なし	なし	あり	なし
	60秒	なし	なし	あり	あり
288℃	10秒	なし	なし	なし	なし
	30秒	なし	なし	あり	あり
	60秒	なし	なし	あり	あり

[0026] <the example 1 of a comparison> — process 4: — after rinsing the sample which processed the process 1 of an example 1, it replaced with the non-electrolytic copper plating of a process 2, and it was immersed in the water solution of the following presentation (II) of 40 degrees C of solution temperature for 1 minute as a process 4, and software etching was carried out.

presentation (II) CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ..... 40 g/l HCl (35%) ..... 500 ml/l process 5: — the water solution of the following presentation (III) of 75 degrees C of solution temperature after rinsing said sample — for 1 minute — being immersed — a copper front face — a copper oxide coat — forming — melanism — it processed.

[0027] Presentation (III)

NaClO<sub>2</sub> ..... 90 g/l Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O .... 30 g/l NaOH ..... The multilayer printed wiring board was obtained after 15 g/l like the process 3 of an example 1. In order to investigate acid resistance, when the through hole was opened after multilayering adhesion and it was immersed in the hydrochloric acid of concentration 17.5%, the hydrochloric acid sank in from the through hole wall to the adhesion interface after about 10 minutes, and haloing occurred. Moreover, the Peel reinforcement obtained like the case of an example 1 was 0.5 kgf/cm.

[0028] <Example 2> It replaced with GeO<sub>2</sub> in the non-electrolytic copper plating liquid of an example 1, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O was added 1 g/l, non-electrolytic copper plating with a copper thickness of 5 micrometers was performed, and others obtained the multilayer printed wiring board like the example 1. The projection was formed in the copper front face after copper plating, and the Peel reinforcement was 0.7 kgf/cm.

[0029] <Example 3> It replaced with the glass fabric base material polyimide resin used in the example 1, and replaced with polyimide resin, using a glass fabric base material epoxy resin, and after processing like an example 1 using epoxy resin prepreg except this, it pasted up over 120 minutes by the pressure of 30 kgf/cm<sup>2</sup> by 170 degrees C.

[0010] Moreover, in order to attain the 2nd purpose of the above, it is made for the non-electrolytic copper plating approach of this invention to deposit the copper coat which has a projection by immersing a plated object in the non-electrolytic copper plating liquid containing the complexing agent of a copper ion and a copper ion, and at least one sort of compounds chosen from the group which becomes a reducing-agent list from the compound of germanium, and the compound of Si.

[0011] Moreover, in order to attain the 3rd purpose of the above, the adhesion approach of this invention deposits the copper coat which has a projection, and is made to carry out laminating adhesion by immersing a plated object in the non-electrolytic copper plating liquid containing the complexing agent of a copper ion and a copper ion, and at least one sort of compounds chose from the group which becomes a reducing-agent list from the compound of germanium, and the compound of Si through the post heating hardenability insulation resin sinking - in base material.

[0012] Since the adhesive strength of copper and insulating resin has the large place depended on the mechanical anchor effect of an interface, the configuration on the roughened front face of copper has big effect on adhesive strength. In order to heighten a mechanical anchor effect and to make adhesive strength increase, the method of preparing a projection in a copper front face with plating is effective. When a projection eats away mechanically to insulating resin, the anchor effect of the copper to insulating resin increases, this is secured greatly, the touch area of the lateral portion of a projection and insulating resin lengthens it, and \*\* is because the stress of \*\* is distributed. If the non-electrolytic copper plating liquid which contains at least one sort of the compound of germanium and Si in plating liquid is used, the copper front face which has such a projection can be obtained, and a highly reliable multilayer printed wiring board with the high adhesive strength of the copper conductor pattern of an insulating substrate and insulating resin etc. can be obtained.

[0013] The fundamental components in the non-electrolytic copper plating liquid of this invention are a cheap reducing agent and the following germanium, or Si compounds, such as complexing agents, such as sources of a copper ion, such as  $\text{CuSO}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$ , EDTA (ethylenediamine tetra-acetate), and a Rochell salt, formalin, and a glyoxylic acid. As for one to 5 times, and a reducing agent, considering as 0.02 - 0.06 mol/l is desirable at a mol ratio [ as opposed to / as opposed to / in a copper ion / 0.01-0.1 mols / l. / // a copper ion in a complexing agent ].

[0014] As germanium or an Si compound, an oxide or water-soluble mineral salt can be used. For example, diacid-ized germanium  $\text{GeO}_2$  and meta-sodium-silicate  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  etc. is mentioned. As an amount of germanium, 0.1 - 2 mmol/l is desirable, and 0.28 - 0.96 mmol/l is more desirable. If it converts into  $\text{GeO}_2$ , it will become about 30 to 100 mg/l more preferably about ten to 200 mg/l. As an amount of Si, 0.35 - 3.5 mmol/l is desirable. If it converts into  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , it will become about 0.1 to 1 g/l. Although there is especially no limit from the purpose of this invention about plating solution temperature, from a viewpoint of a plating rate, the higher one is desirable. Usually, it is about 50-75 degrees C.

[0015] In addition, with the non-electrolytic copper plating liquid of this invention, various components can be added if needed in addition to a component as stated above. For example, as a pH value which could use hydroxylation alkali, such as caustic alkali of sodium, as a pH regulator, and was measured at 25 degrees C of plating solution temperature, 11-14 are desirable. Moreover, polyalkylene oxide (PEG1000 grade) etc. can be added as a surfactant.

[0016] It is desirable for there to be especially no limit from an adhesive viewpoint about the limitation of the thicker one, and to set with the dimension specification of a copper conductor pattern rather as plating thickness for projection formation. If it is in a detailed pattern with a width of face of 100 micrometers or less, 5-10 micrometers is usually an upper limit.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although an example explains the operation gestalt of this invention concretely, this invention is not limited to these examples.

[0018] <Example 1> The copper conductor pattern was formed by etching which uses a photoresist as a mask for the copper foil of process 1: glass fabric base material polyimide resin copper clad laminate. Subsequently, the photoresist on a copper conductor pattern was removed.

[0019] Process 2: After rinsing said sample, it was immersed in the non-electrolytic copper plating liquid of the following presentation (I) of 72 degrees C of solution temperature, non-electrolytic copper plating with a copper thickness of 5 micrometers was performed, and the copper front face which the projection arranged irregularly was obtained. In addition, pH of this non-electrolytic copper plating liquid is 12.5.

Presentation (I)

$\text{CuSO}_4$  and  $5\text{H}_2\text{O}$  [ ..... 1 g/l formalin (37%) / ... The copper clad laminate which performed processing more than 2.5 ml/l process 3: was rinsed, and after drying, the laminating was carried out to the glass fabric through the prepreg into which polyimide resin was infiltrated, and it pasted up at 200 degrees C, having put the pressure of 30kg/cm<sup>2</sup> for 120 minutes. ] ..... 10 g/l EDTA, 2Na, and  $2\text{H}_2\text{O}$  .. 35 g/l  $\text{GeO}_2$  ..... 70 mg/l PEG1000

[0020] In this way, the production process of the printed wired board manufactured is explained using a drawing. When the cross section of copper clad laminate with which copper foil 1 was formed in both sides of glass fabric base material polyimide resin 2, and drawing 1 (b) etch the copper foil 1 of copper clad laminate, the cross section of copper clad laminate with which the copper conductor pattern 3 was formed, and drawing 1 (c) of drawing 1 (a) are the cross sections with the copper-plating layer 4 which has the projection in which it formed with non-electrolytic copper plating on a front face of copper clad laminate.

[0021] Drawing 2 is the cross section of the multilayer printed wiring board which used the copper clad laminate of drawing 1 (c). The insulating resin layer 5 was made to intervene, laminating adhesion of the copper clad laminate of

[0030] It was 1.6 kgf/cm as a result of measuring the Peel reinforcement between copper foil and an insulating resin layer. moreover — in order to investigate acid resistance, even if it opens a through hole after multilayering adhesion and is immersed in the hydrochloric acid of concentration 17.5% for 3 hours or more — the hydrochloric acid to the adhesion interface from a through hole wall — sinking in — it did not see.

[0031] <Example 2 of a comparison> It replaced with 70 mg/l of GeO<sub>2</sub> in the non-electrolytic copper plating liquid of an example 1, 2 and 2'-dipyridyl was added 30 mg/l, non-electrolytic copper plating with a copper thickness of 5 micrometers was performed, and others obtained the multilayer printed wiring board like the example 1. The shape of copper surface type after copper plating is comparatively smooth, and the projection was not formed. The Peel reinforcement was 0.3 kgf/cm.

[0032] Moreover, the solder heat test was performed for the multilayer printed wiring board manufactured by this approach like the example 1, and the existence of exfoliation between a copper conductor pattern and insulating resin and the crack of insulating resin was observed. Consequently, exfoliation and a crack were observed when the time amount which floats on solder was 30 seconds or more, as shown in Table 1.

[0033] In addition, drawing 3 is the outline sectional view showing the condition after the resistance to soldering heat test of a multilayer printed wiring board. Signs 2, 3, and 5 are synonymous with drawing 2, a sign 8 means the exfoliation part of a copper conductor pattern and insulating resin, and a sign 9 means the crack of insulating resin.

[0034]

[Effect of the Invention] According to this invention, a projection can be formed in a copper conductor pattern front face with non-electrolytic copper plating, and the adhesive strength between insulating resin layers improves according to the anchor effect. moreover, melanism — the copper oxide coat formation by processing — instead of — acid resistance — surpassing — a metal — copper — a coat — forming — a sake — haloing — generating can be controlled.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

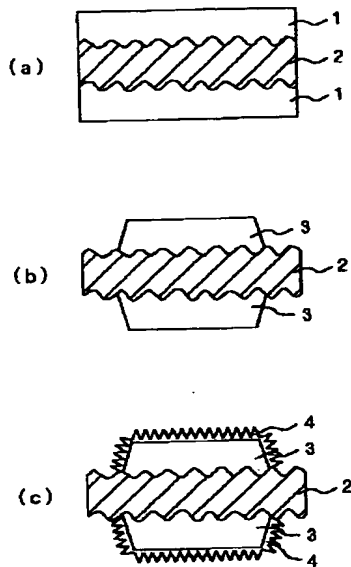
JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]

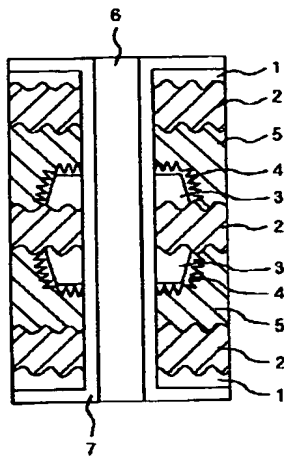
図 1



1...銅箔 2...ガラス布基材ポリイミド樹脂  
3...銅導体パターン 4...突起を表面に有する銅めっき層

[Drawing 2]

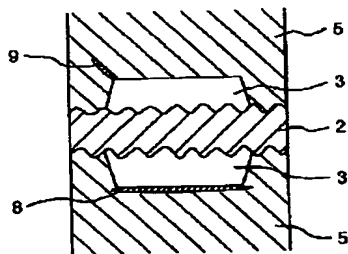
図 2



- 1…銅箔 2…ガラス布基材ポリイミド樹脂  
 3…銅導体パターン 4…突起を表面に有する銅めっき層  
 5…絶縁樹脂層 6…スルーホール 7…めっき銅

[Drawing 3]

図 3



- 2…ガラス布基材ポリイミド樹脂 3…銅導体パターン  
 5…絶縁樹脂層 8…銅めっき部分 9…クラック

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-30452

(P2002-30452A)

(43)公開日 平成14年1月31日(2002.1.31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマート(参考)

C 2 3 C 18/40

C 2 3 C 18/40

4 K 0 2 2

H 0 5 K 3/18

H 0 5 K 3/18

J 5 E 3 4 3

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-213371(P2000-213371)

(22)出願日 平成12年7月10日(2000.7.10)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 牧嶋 智

神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日

立製作所エンタープライズサーバ事業部内

(72)発明者 陶山 孝之

神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日

立製作所エンタープライズサーバ事業部内

(74)代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外2名)

最終頁に続く

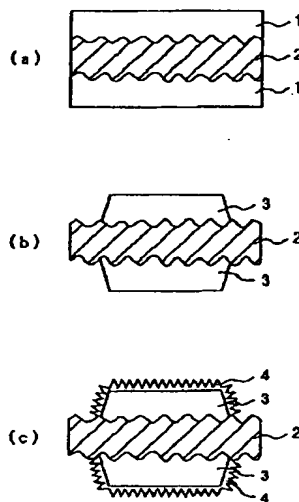
(54)【発明の名称】 プリント基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】銅導体パターンと絶縁樹脂との間の接着力が向上し、ハローイングの発生を抑えた多層プリント配線板等の信頼性の高い電子部品を製造すること。

【解決手段】銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤並びにGeの化合物及びSiの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有する無電解銅めっき液に被めっき物を浸漬することにより、銅導体パターン3に突起を有する銅めっき層4を形成するようにした無電解銅めっき方法。

図 1



1…銅線 2…ガラス布基材ポリイミド樹脂  
3…銅導体パターン 4…突起を表面に有する銅めっき層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】銅イオン、銅イオンの錯化剤及び還元剤を含む無電解銅めっき液において、該無電解銅めっき液は、Geの化合物及びSiの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする無電解銅めっき液。

【請求項2】銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤並びにGeの化合物及びSiの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有する無電解銅めっき液に被めっき物を浸漬することにより、突起を有する銅皮

膜を析出させることを特徴とする無電解銅めっき方法。

【請求項3】銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤並びにGeの化合物及びSiの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有する無電解銅めっき液に被めっき物を浸漬することにより、突起を有する銅皮膜を析出させ、その後熱硬化性絶縁樹脂含浸基材を介して積層接着する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層プリント配線板、ビルドアップ基板、ICパッケージ等の種々の電子部品を製造するのに適した無電解銅めっき方法、これに用いる無電解銅めっき液及びこの方法を用いた部品の接着方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の多層プリント配線板は、絶縁基板の銅導体パターンの表面を、塩化第二銅又は過硫酸アンモニウム水溶液等を用いてソフトエッチング処理し、その後酸化銅皮膜を形成するいわゆる黒化処理を行った後、この絶縁基板に熱硬化性絶縁樹脂含浸基材（グリブ

レグ）を介して銅箔等を積層接着して製造する。黒化処理は、過硫酸カリウム又は亜塩素酸ナトリウムを含むアルカリ性水溶液により接着する銅表面を処理して酸化第一銅、酸化第二銅等の酸化銅皮膜を形成する。このような酸化銅皮膜の形成が接着力の向上に有効であるのは、配位結合又は水素結合により絶縁樹脂に対する銅の化学的結合力が高まるためと考えられる。

【0003】しかし、一般に酸化銅は酸性水溶液と接触すると容易に溶解してしまうため、黒化処理後、接着工程までの間に酸との接触を避ける必要があった。また接着後も酸処理を行う場合、接着面を貫通するスルーホール内壁に露出した接着界面の酸化銅皮膜が溶解して接着界面に酸が染み込み酸化銅皮膜が失われるという接着上好ましくない現象（ハローイング）が起こることが指摘されていた。この現象は、スルーホール穴明け工程と、スルーホールめっきの前処理工程である各種酸処理工程とを有する多層プリント配線板の多層化工程では大きな問題であった。

【0004】そこで黒化処理による酸化銅皮膜の形成に代えて、耐酸性に優る金属銅皮膜をめっきで形成してハ

ローイングを抑制することが提案された。また、絶縁基板の銅導体パターンには外部と電気的に接続されない独立パターンが存在するため、めっき法としては無電解銅めっきを用いることが適している。

【0005】このような金属銅皮膜を形成するための無電解銅めっき液としては、例えば、特開昭51-105932号公報に記載されている無電解銅めっき液が知られている。この無電解銅めっき液は、銅塩、ロッセル塩等の錯化剤、水酸化アルカリ等のpH調整剤に、2，2'-ジピリジルや2-（2-ピリジル）ベンズイミダゾール等の添加剤を加えたものである。

【0006】また、特開平4-116176号公報には、無電解銅めっき液の還元剤として次亜りん酸化合物を用い、さらにニッケル、コバルト、パラジウム等の還元反応開始金属触媒を用いる方法が示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記特開昭51-105932号公報に記載の従来技術は、絶縁基板の銅導体パターンと絶縁樹脂との接着力については十分な配慮がされていなかった。また、上記特開平4-116176号公報に記載の従来技術は、高価な次亜りん酸化合物を多量に必要とし、処理コストについて十分な配慮がされていなかった。還元剤である次亜りん酸ナトリウムとホルマリンの価格を比較すると、前者は後者の約200～300倍になる。

【0008】本発明の第1の目的は、銅導体パターンと絶縁樹脂との接着力を高めた、信頼性の高い電子部品の製造することができる無電解銅めっき液を提供することにある。本発明の第2の目的は、そのような無電解銅めっき液を用いた無電解銅めっき方法を提供することにある。本発明の第3の目的は、そのような無電解銅めっき方法により製造された部品を用いた接着方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成するために、本発明の無電解銅めっき液は、銅イオン、銅イオンの錯化剤及び還元剤を含み、さらにGeの化合物及びSiの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有するようにしたものである。

【0010】また、上記第2の目的を達成するために、本発明の無電解銅めっき方法は、銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤並びにGeの化合物及びSiの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有する無電解銅めっき液に被めっき物を浸漬することにより、突起を有する銅皮膜を析出させるようにしたものである。

【0011】また、上記第3の目的を達成するために、本発明の接着方法は、銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤並びにGeの化合物及びSiの化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有する無電解銅

めっき液に被めっき物を浸漬することにより、突起を有する銅皮膜を析出させ、その後熱硬化性絶縁樹脂含浸基材を介して積層接着するようにしたものである。

【0012】銅と絶縁樹脂との接着力は、界面の機械的な投錨効果によるところが大きい。粗化した銅表面の形状が接着力に大きな影響を与える。機械的な投錨効果を高めて接着力を増加させるためには、めっきによって銅表面に突起を設ける方法が効果的である。これは絶縁樹脂に対して突起が機械的に食い込むことにより絶縁樹脂に対する銅の投錨効果が高まり、突起の側面部と絶縁樹脂との接触面積が大きく確保され、引き剥がしの応力が分散されるためである。めっき液中にGe及びSiの化合物の少なくとも1種を含む無電解銅めっき液を用いるとこのような突起を有する銅表面を得ることができ、絶縁基板の銅導体パターンと絶縁樹脂との接着力の高い、高信頼性の多層プリント配線板等を得ることができる。

【0013】本発明の無電解銅めっき液における基本成分は、CuSO<sub>4</sub>、Cu<sub>2</sub>O等の銅イオン源、EDTA（エチレンジアミンテトラアセテート）、ロッシェル塩等の錯化剤、ホルマリン、グリオキシル酸等の安価な還元剤及び下記のGe又はSi化合物である。銅イオンは0.01~0.1mol/l、錯化剤は銅イオンに対するmol比で1~5倍、還元剤は0.02~0.06mol/lとするのが好ましい。

【0014】Ge又はSi化合物としては酸化物又は水溶性無機塩を用いることができる。例えば、二酸化ゲルマニウムGeO<sub>2</sub>、メタケイ酸ナトリウムNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O等が挙げられる。Geの量としては0.1~2mmol/lが望ましく、0.28~0.96mmol/lがより望ましい。GeO<sub>2</sub>に換算すると、約10~200mg/l、より好ましくは約30~100mg/lになる。Siの量としては0.35~3.5mmol/lが望ましい。Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oに換算すると約0.1~1g/lになる。めっき液温については本発明の目的からは特に制限はないが、めっき速度の観点からは高いほうが望ましい。通常は50~75℃程度である。

【0015】なお、本発明の無電解銅めっき液では既述の成分以外に、必要に応じて種々の成分を添加できる。例えばpH調整剤として苛性ソーダ等の水酸化アルカリを用いることができ、めっき液温25℃で測定したpH値としては11~14が望ましい。また界面活性剤としてポリアルキレンオキシド（PEG1000等）等が添加できる。

【0016】突起形成のためのめっき厚さとしては、厚い方の限界については接着性の観点からは特に制限はなく、むしろ銅導体パターンの寸法仕様によって定めることが好ましい。幅100μm以下の微細パターンにあっては通常5~10μmが上限である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0018】〈実施例1〉

工程1：ガラス布基材ポリイミド樹脂銅張積層板の銅箔を、フォトレジストをマスクとするエッチングにより銅導体パターンを形成した。次いで、銅導体パターン上のフォトレジストを除去した。

10 【0019】工程2：前記試料を水洗した後、液温72℃の下記組成（1）の無電解銅めっき液に浸漬して、銅厚5μmの無電解銅めっきを行い、突起が不規則に配列した銅表面を得た。なお、この無電解銅めっき液のpHは12.5である。

組成（1）

CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O……………10g/l

EDTA・2Na・2H<sub>2</sub>O………35g/l

GeO<sub>2</sub>……………70mg/l

PEG1000……………1g/l

20 ホルマリン（37%）………2.5ml/l

工程3：以上の処理を行った銅張積層板を水洗し、乾燥した後、ガラス布にポリイミド樹脂を含浸させたプリブレグを介して積層し、200℃で30kg/cm<sup>2</sup>の圧力を120分間かけて接着した。

【0020】こうして製造されるプリント配線板の製造工程を図面を用いて説明する。図1（a）は、ガラス布基材ポリイミド樹脂2の両面に銅箔1が設けられた銅張積層板の断面模式図、図1（b）は、銅張積層板の銅箔1をエッチングすることにより、銅導体パターン3が形成された銅張積層板の断面模式図、図1（c）は無電解銅めっきにより形成した突起を表面に有する銅めっき層4を持つ銅張積層板の断面模式図である。

【0021】図2は、図1（c）の銅張積層板を用いた多層プリント配線板の断面模式図である。図1（c）の銅張積層板を、絶縁樹脂層5を介在させて、ガラス布基材ポリイミド樹脂2に銅箔1が設けられた銅張積層板と積層接着し、次いで常法に従ってスルーホール6を形成し、スルーホールをめっき銅7により層間接続し、多層プリント配線板が形成された。

40 【0022】この多層プリント配線板の機械的強度を調べるため、銅箔の幅が1cmになるように試料を作製し、樹脂から銅箔を垂直方向に引き剥がすときの引張速度を5cm/分として銅箔と絶縁樹脂層との間のピール強度を測定したところ、0.8kgf/cmであった。一方、耐酸性を調べるため、工程3の多層化接着後、スルーホール6を開け、17.5%濃度の塩酸に浸漬した。その結果、3時間以上浸漬してもスルーホール内壁からの接着界面への塩酸の染み込みは見られなかった。

50 【0023】なお、銅めっき液中のGeO<sub>2</sub>量を30~150mg/lの範囲で変えてもほぼ同等のピール強度

と、同様の耐塩酸性が得られた。また、 $\text{GeO}_2$ 量を10mg/l以上、30mg/l未満及び150mg/lを超え、200mg/l以下の範囲で変えても、同様の耐塩酸性が得られた。ピール強度はやや低下したが下記の比較例1のピール強度を超える値が得られた。

【0024】また、本実施例により製造した多層プリント配線板を260℃又は288℃の溶融半田に浮かべて半田耐熱性試験を行った。試料の銅導体パターン部分の\*

表1

試験条件		実施例1		比較例2	
半田温度	浮上時間	剥離	クラック	剥離	クラック
260℃	10秒	なし	なし	なし	なし
	30秒	なし	なし	あり	なし
	60秒	なし	なし	あり	あり
288℃	10秒	なし	なし	なし	なし
	30秒	なし	なし	あり	あり
	60秒	なし	なし	あり	あり

#### 【0026】〈比較例1〉

工程4:実施例1の工程1の処理をした試料を水洗した後、工程2の無電解銅めっきに代えて、工程4として液温40℃の下記組成(II)の水溶液に1分間浸漬してソフトエッチングした。

組成(II)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....40g/l

$\text{HCl}$  (35%).....500ml/l

工程5:前記試料を水洗した後、液温75℃の下記組成(III)の水溶液に1分間浸漬して、銅表面に酸化銅皮膜を形成し、黒化処理を行った。

【0027】組成(III)

$\text{NaClO}_2$ .....90g/l

$\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .....30g/l

$\text{NaOH}$ .....15g/l

以後は実施例1の工程3と同様にして多層プリント配線板を得た。耐酸性を調べるため、多層化接着後にスルーホールをあけ17.5%濃度の塩酸に浸漬したところ、約10分後にスルーホール内壁から接着界面へ塩酸が染み込み、ハローイングが発生した。また実施例1の場合と同様にして得られたピール強度は0.5kgf/cmであった。

【0028】〈実施例2〉実施例1の無電解銅めっき液中の $\text{GeO}_2$ に代えて、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を1g/l加え、銅厚5μmの無電解銅めっきを行い、他は実施例1と同様にして多層プリント配線板を得た。銅めっき

\*断面を顕微鏡観察し、銅導体パターンと絶縁樹脂との剥離、絶縁樹脂のクラックの有無を観察した。その結果を表1に示す。288℃の半田に60秒浮かべて半田耐熱性を調べても、銅と絶縁樹脂層間の剥離、絶縁樹脂のクラックは見られなかった。

【0025】

【表1】

後の銅表面には突起が形成され、ピール強度は0.7kgf/cmであった。

【0029】〈実施例3〉実施例1で用いたガラス布基材ポリイミド樹脂に代えてガラス布基材エポキシ樹脂を用い、またポリイミド樹脂に代えてエポキシ樹脂プリブレグを用い、これ以外は実施例1と同様に処理した後、

170℃で30kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で120分かけて接着した。

【0030】銅箔と絶縁樹脂層との間のピール強度を測定した結果、1.6kgf/cmであった。また、耐酸性を調べるため、多層化接着後にスルーホールをあけ17.5%濃度の塩酸に3時間以上浸漬してもスルーホール内壁からの接着界面への塩酸の染み込みは見られなかった。

【0031】〈比較例2〉実施例1の無電解銅めっき液中の $\text{GeO}_2$ の70mg/lに代えて、2,2'-ジビリジルを30mg/l加え、銅厚5μmの無電解銅めっきを行い、他は実施例1と同様にして多層プリント配線板を得た。銅めっき後の銅表面形状は比較的平滑であり、突起は形成されていなかった。ピール強度は0.3kgf/cmであった。

【0032】また、この方法により製造した多層プリント配線板を実施例1と同様に半田耐熱試験を行い、銅導体パターンと絶縁樹脂間の剥離、絶縁樹脂のクラックの有無を観察した。その結果、表1に示したように、半田に浮かせる時間が30秒以上の場合に剥離、クラックが

観察された。

【0033】なお、図3は多層プリント配線板の半田耐熱性試験後の状態を示す概略断面図である。符号2、3、5は図2と同義であり、符号8は銅導体パターンと絶縁樹脂との剥離部分、符号9は絶縁樹脂のクラックを意味する。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、銅導体パターン表面に無電解銅めっきにより突起を形成でき、その投錨効果により絶縁樹脂層との間の接着力が向上する。また、黒化

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で処理する銅張積層板の断面\*

\* 模式図。

【図2】本発明の一実施例の多層プリント配線板の断面模式図。

【図3】比較例の多層プリント配線板の半田耐熱性試験後の状態を示す断面模式図。

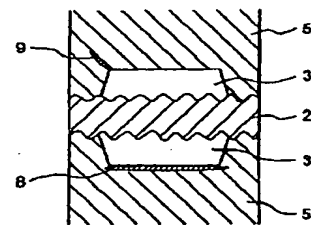
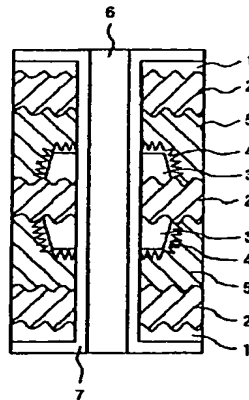
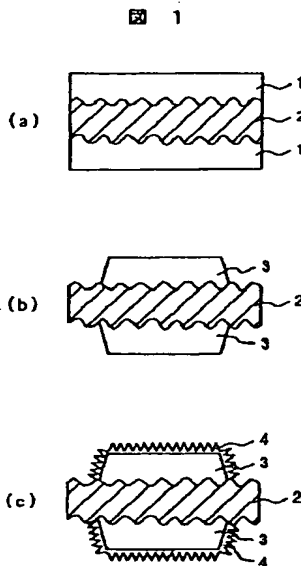
【符号の説明】

- 1…銅箔
- 2…ガラス布基材ポリイミド樹脂
- 3…銅導体パターン
- 4…突起を表面に有する銅めっき層
- 5…絶縁樹脂層
- 6…スルーホール
- 7…めっき銅
- 8…剥離部分
- 9…クラック

【図1】

【図2】

【図3】



2…ガラス布基材ポリイミド樹脂 3…銅導体パターン  
5…絶縁樹脂層 8…剥離部分 9…クラック

1…銅箔 2…ガラス布基材ポリイミド樹脂  
3…銅導体パターン 4…突起を表面に有する銅めっき層  
5…絶縁樹脂層 6…スルーホール 7…めっき銅

1…銅箔 2…ガラス布基材ポリイミド樹脂  
3…銅導体パターン 4…突起を表面に有する銅めっき層

フロントページの続き

(72)発明者 上田 佳功  
神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日  
立製作所エンタープライズサーバ事業部内  
(72)発明者 川口 雅己  
神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日  
立製作所エンタープライズサーバ事業部内

(72)発明者 村川 聡  
神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日  
立製作所エンタープライズサーバ事業部内  
Fターム(参考) 4K022 AA02 AA42 BA08 BA35 DA01  
DB01 DB04 DB06 DB07 DB08  
5E343 AA15 AA18 BB24 BB67 CC78  
DD33 DD76 ER18